

CLIPPEDIMAGE= JP354099137A

PAT-NO: JP354099137A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54099137 A

TITLE: HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

ABSTRACT:

PURPOSE: A heat-resistant resin composition that is composed of an aromatic resin and boron nitride and has outstanding electrical and lubricating properties.

CONSTITUTION: Said composition comprises an aromatic resin bearing aromatic rings as phenyl or naphthyl groups in the molecular chains as recurring units, as polyimide, polyamideimide, polybenzimidazole, polybenzothiazole, polydiphenyl oxide, polybenzoxazole, polyimidazopyrrolone, polyesterimide, polyphenylene oxide and polymethylenephenylene oxide and boron nitride in an amount of 60 wt% based on the resin.

USE: Electrical insulation coating, insulator, parts required with lubricity.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—99137

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>

C 09 D 5/18

C 09 D 7/12

識別記号

⑫日本分類

24(3) C 322

24(3) A 01

庁内整理番号

7167—4 J

7167—4 J

⑬公開 昭和54年(1979)8月4日

発明の数 1

審査請求 有

(全 5 頁)

⑭耐熱性樹脂組成物

⑮特 願 昭51—52164

⑯出 願 昭46(1971)6月11日

⑰特 願 昭46—40996の分割

⑱発 明 者 石井正司

東京都世田谷区桜丘5—27—14

同 山下光雄

東京都世田谷区桜新町1—28—

13

⑲発 明 者 敷島宏保

大宮市日進町2—1040

同 関口進

京都府綴喜郡八幡町平野山65

⑳出 願 人 電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4

番1号

同 大阪エヤゾール工業株式会社

大阪市西区阿波堀通3の54

㉑代 理 人 弁理士 山下穰平

明 細 書

1 発明の名称 耐熱性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

フェニル基、ナフチル基などの芳香族環を分子鎖内に繰返し単位として含むポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリジフェニルオキサイド、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミダゾピロロン、ポリエステルイミド、ポリフェニレンオキサイド及びポリメチレンフェニレンオキサイドから選ばれる芳香族系樹脂と該樹脂に対し約60重量%までの窒化ホウ素とよりなる被覆用耐熱性樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は被覆用耐熱性樹脂組成物にかんする。

樹脂には特性の改善を目的として各種充填剤が添加される。

例えば耐熱性向上にはシリカ、石粉、炭酸カルシウム、銅フタロシアニン、アスベスト

等が、また電気絶縁性向上にはシリカ、マイカ等が、熱伝導性向上にはアルミナ、アルミニウム粉末が、又潤滑性向上には二硫化モリブデン、黒鉛等が夫々添加されるが、これ等の充填剤は、

(1) それぞれの効果が低いこと、

(2) 上記の各効果を合わせ所有する充填剤は従来存在しないこと、

等の欠点を有していた。

又、窒化ホウ素(以下BNと略称)は有用な特性を有しているが次の欠点があるので従来はBN成形品として優れた特性を充分に発揮させることは出来なかつた。

(1) BN粉末は焼結性に乏しく、通常のアルミナセラミックスの様に容易に成型することが出来ないため、ホットプレス法の如き生産性の低い成型法によらねばならず、そのため成型物は高価である。

(2) BNを皮膜状にして、高温域下で使用したり、潤滑膜として使用することはBN

と素地との付着性が乏しいために不可能である。従つて電気絶縁皮膜、軸受の乾燥潤滑等は不可能である。

本発明は高温領域における電気諸特性及び潤滑特性のすぐれた耐熱性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明はポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリジフェニルオキサイド、ポリベンゾキサゾール、ポリイミダゾピロロン、ポリエステルイミド、ポリフェニレンオキサイド及びポリメチレンフェニレンオキサイドから選ばれる芳香族系樹脂と該樹脂に対し60重量%までの窒化ホウ素とよりなる被覆用耐熱性樹脂組成物である。

上記の樹脂は400℃に耐えるが、電気絶縁性が劣り、又熱劣化及び放電劣化を生ずる。400℃の熱に耐えかつ電気的特性を保つ材料は今迄見出されていなかった。

本発明による樹脂-BN組成物は、熱を害

積しないで常に放散するので、高温領域まで電気的諸特性及び自己潤滑性を発揮せしめることができる。

本発明者等は上記の特定の樹脂とBNを組み合わせることにより下記のような特性を有する耐熱性樹脂組成物が得られることが試験の結果明らかとなり、この新規組成物が非常に広汎に利用出来ることがわかつた。

- (1) 樹脂単味の場合よりも最高使用温度が約50℃上昇する。
- (2) 樹脂単味の場合よりも高温電気特性（体積抵抗率、誘電率、誘電損失）が向上する。

本発明の組成物は、BN粉末の添加量、樹脂の稀釈剤の多少により液状の場合も、固体の場合もある。液状の場合には塗料として使用することが出来、固体の場合には各種成型部品として使用可能である。

BNの樹脂への添加量は組成物の用途により異なるが0.1～95重量%の範囲がよい。

BNが0.1～60%迄は樹脂の物性改善剤としての役割が強く主として塗料状態で使用される。BNが60%～95%迄は樹脂がBN粉末のバインダー的役割をしており、主として成型部品として使用される。BNは鱗片状粒子であるので、添加量が1%以下でも皮膜の表面の特性が重視される場合、例えば潤滑皮膜として使用される場合等には著るしい効果を示す。皮膜に高熱伝導性が要求される場合にはBNの添加量が多い方が好ましく、通常30%～60%である。~~95%を越えたと樹脂の結合効果が弱くなるので、得られた成型物の強度が悪化し、実用に供し得なくなる。~~

本発明における樹脂として適しているものは、フェニル基、ナフチル基等の芳香族環を分子鎖内に繰返し単位として含むポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンツイミダゾール、ポリイミダゾピロロン、ポリフェニレンオキサイド、ポリジフェニルオキサイド、ポリエ

ステルイミド、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサゾール及びポリメチレンフェニレンオキサイドである。これ等の樹脂には夫々適当な溶媒が存在し、大抵のものは溶媒に樹脂を溶解して、エナメル、ワニス状の如き液状の状態で市販されているので、この樹脂溶液をそのまま使用すればよい。

塗料の場合にはBNの添加量が60%以下程度であるので、樹脂溶液にBNを添加後、BN-樹脂の混合操作を容易にするために適量の溶媒を加え、ロール、ボールミル等で通常の塗料を作製する方法で混練すればよい。斯くの如くして得られた組成物は300℃以上の高温、好ましくは400℃にまで耐えるので、広い分野にわたつて利用出来るが代表的なものを挙げると下記の通りである。

- (1) 電気絶縁塗料、電気絶縁物品；  
特に高温下で耐熱性を要求される部分；  
放熱、高熱伝導性を要求される部分；  
高電圧が印加される部分。

## (2) 要潤滑部品：

特に高温、高真空下で使用される部分。  
以下に実施例により本発明を述べる。

## 実施例1～5、比較例1、2

市販のポリアミドイミド樹脂（大日本インキ化学社製パイロディック200番、樹脂分30%、稀釈剤ジメチルアセタミド70%）に市販BN粉末（電気化学工業社製デンカボロンナイトライドGP）を以下の表に示す如き割合で添加し、稀釈剤としてジメチルアセタミドを各組成共に同粘度になる様に加え、ボールミルで4時間混合後スプレーガンにて銅板（テストパネル使用）に塗布し、耐熱性を測定した。また一部を潤滑性試験用としてSUS27（18-8ニッケルクロム鋼）製リングに塗布し摩擦摩耗試験機（東洋測器製）にて摩擦係数、摩耗量を測定した。

また溶媒を蒸発、除去した後成型品を金型成型—焼成法により作製し熱伝導率、体積抵抗率、誘電率、誘電損失、絶縁耐力の測定を

行なつた。各特性値の測定は下記の方法で行なつた。

## (1) 耐熱性：

静止空气中300℃10日間暴露時の重量減少率（%）

## (2) 摩擦係数：

同一試料同志が接触、摺動する面の相対速度100cm/sec、荷重20kg/cm<sup>2</sup>下でのμ；及び摺動面の摩耗量（mg/cm<sup>2</sup>/sec）

## (3) 熱伝導率：

直径18mm、厚み2mmの円板の100℃に於ける熱伝導率（cal/cm.sec.°C）

## (4) 体積抵抗率：

直径100mm、厚み1mmの円板を直偏法にて300℃で測定（Ωcm）

## (5) 誘電率、誘電損失：

直径38mm、厚み1mmの円板をQメータにて250℃で測定（IMHz）（ε、tanδ）、測定周波数IMHz。

## (6) 絶縁耐力：

JIS C-2317に從う（V/cm）、

温度25℃、50Hz

| 例 No. | BN%         | 耐熱性<br>% | 摩擦係数  | 熱伝導率<br>cal/cm <sup>2</sup> .sec.°C | 体積抵抗率<br>Ωcm       | 誘電率 | 絶縁耐力<br>kV/mm | 誘電損失<br>tan δ        |
|-------|-------------|----------|-------|-------------------------------------|--------------------|-----|---------------|----------------------|
| 比較例1  | ホトプレス<br>BN | 0.0      | 0.15  | 6.1×10 <sup>-4</sup>                | >10 <sup>17</sup>  | 4.1 | 40.1          | 3.0×10 <sup>-4</sup> |
| 実施例1  | 90          | 0.1      | 0.14  | 9.1×10 <sup>-4</sup>                | >10 <sup>17</sup>  | 4.2 | 52.8          | 5.5×10 <sup>-4</sup> |
| 2     | 60          | 1.4      | 0.18  | 6.6×10 <sup>-4</sup>                | >10 <sup>17</sup>  | 4.2 | 68.1          | 6.9×10 <sup>-4</sup> |
| 3     | 30          | 3.2      | 0.17  | 3.8×10 <sup>-4</sup>                | >10 <sup>17</sup>  | 4.2 | 85.0          | 1.5×10 <sup>-3</sup> |
| 4     | 1           | 5.3      | 0.19  | 4.5×10 <sup>-4</sup>                | 8×10 <sup>16</sup> | 4.0 | 100.0         | 1.1×10 <sup>-3</sup> |
| 5     | 0.3         | 7.2      | 0.21  | 3.1×10 <sup>-4</sup>                | 8×10 <sup>16</sup> | 4.0 | 100.5         | 1.1×10 <sup>-3</sup> |
| 比較例2  | 0           | 7.2      | >0.45 | 3.0×10 <sup>-4</sup>                | 8×10 <sup>16</sup> | 3.9 | 105           | 1.0×10 <sup>-3</sup> |

※ 1分後に摺動面が焼き付く

※※ 200℃測定

実施例1～5、比較例1、2で示した様にポリアミドイミド樹脂にBN粉末を添加するとポリアミドイミド樹脂単味の場合よりも、

- (1) 摩擦係数が著るしく低下する。
- (2) 熱伝導率が数倍～数十倍向上する。
- (3) 耐熱性が向上する。

等の効果が得られ、ポリアミドイミド樹脂の特性が改善されることがわかる。

実施例6～9、比較例3～6

ポリイミドワニス(Du pont社 pyro-ML)、ポリアミドイミド(大日本インキ化学社バイロデインク200)、ポリイミダゾピロロンエナメル(昭和電線電纜社サーモタイトH-8)、ポリメチレンフエニレンオキサイドワニス(三菱電機社ドリルワニス)に市販BN粉末(電気化学社GP)を溶剤と共に50%添加し、ボールミル混合後塗料状になつたBN-樹脂組成物をロールコーターにより巾20mm、長さ60mm、厚み1mmの鉄板上に厚み約0.05mmに塗布し、夫々の樹脂の乾燥、焼き付け条件

に従つて塗膜を形成した。

この鉄板を第1図の様に配置した。1はBN-樹脂系皮膜であり、2は基板の鉄板である。皮膜上にニクロム発熱体3を有する熱板4を置いた。熱板は直径10%のSU527製で温度は280℃に保持されている。熱板直下にアルメルクロメル熱電対5を配置し鉄板の温度を測定した。測温は皮膜に熱板を接触させてから15分後に行なつた。なお、比較のためにBNを全く添加しない樹脂膜についても同じ実験を行なつた。

結果を下表に示す。

| 例    | 皮 膜 成 分             | 膜 厚<br>(mm) | 15分後の温度<br>(℃) | 温度勾配<br>(℃/mm) |
|------|---------------------|-------------|----------------|----------------|
| 実施例6 | BN+ポリイミド            | 0.44        | 230            | 45.4           |
| 7    | BN+ポリアミドイミド         | 0.53        | 227            | 43.4           |
| 8    | BN+ポリイミダゾピロロン       | 0.68        | 235            | 22.0           |
| 9    | BN+ポリメチレンフエニレンオキサイド | 0.48        | 230            | 41.6           |
| 比較例3 | ポリイミド               | 0.49        | 160            | 183.5          |
| 4    | ポリアミドイミド            | 0.54        | 159            | 168.5          |
| 5    | ポリイミダゾピロロン          | 0.60        | 162            | 146.6          |
| 6    | ポリメチレンフエニレンオキサイド    | 0.51        | 180            | 137.1          |

実施例6～9、比較例3～6によりBNを添加した樹脂皮膜は皮膜内の温度勾配が小さく、高熱伝導性を有することがわかる。

実施例10～13、比較例7～10

実施例6～9に於て使用したBN-樹脂組成物を内径20%、外径25%、高さ25%のSU527製リングの端部に厚み0.5%に塗布し、東洋測器社製摩擦摩耗試験機EFM-Ⅱ-S型にて摩擦係数を測定した。測定条件は摺動速度100cm/sec、荷重10Kg、摺動相手は砲金である。

| 例     | 皮 膜 成 分             | 摩擦係数  |
|-------|---------------------|-------|
| 実施例10 | BN+ポリイミド            | 0.28  |
| 11    | BN+ポリアミドイミド         | 0.17  |
| 12    | BN+ポリイミダゾピロロン       | 0.15  |
| 13    | BN+ポリメチレンフエニレンオキサイド | 0.14  |
| 比較例7  | ポリイミド               | 粘 滑   |
| 8     | ポリアミドイミド            | > 0.5 |
| 9     | ポリイミダゾピロロン          | > 0.5 |
| 10    | ポリメチレンフエニレンオキサイド    | > 0.5 |

※ 30秒後カジリを起す。

実施例10～13、比較例7～10によりBNを添加した樹脂皮膜は摩擦係数が著るしく小さく、樹脂の耐熱性を考慮すると高温領域の潤滑皮膜としてすぐれていることがわかる。

実施例14、比較例11

実施例6～13、比較例3～10で使した樹脂組成物を白金ルツボに入れ溶媒を蒸発させた後熱天秤分析を行なつた。条件は10℃/分で雰囲気は静止空気中である。結果を第2図に示す。

第2図に於て曲線IはBN+ポリアミドイミド、IIはBN+ポリイミダゾピロロン、IIIはBN+ポリイミド、IVはポリアミドイミド単味、Vはポリイミダゾピロロン単味、VIはポリイミド単味を夫々示し、BNを添加した系に於ては重量残存率は樹脂のみの分解が起つてしていると仮定して樹脂の重量残存率を算出した。

実施例14、比較例11からわかる様に各

樹脂にBNを50%添加すると分解開始温度が約50℃上昇し、しかも分解速度が遅くなる。

以上の実施例で述べた様にBNを特定の樹脂に添加することにより、樹脂の各種特性を改善することが出来るので従来の樹脂では使用出来なかつた個所や、不満足であつた個所に利用出来ることは明らかである。

用途は電子部品の保護用、放熱用、絶縁用、各種潤滑部品用、金属、ガラス成型用離型皮膜、高温耐蝕性皮膜等に利用可能である。

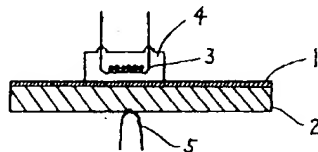
### 3 図面の簡単な説明

第1図は樹脂-BN組成物皮膜の熱伝導性試験装置を示す。

第2図は樹脂-BN組成物の耐熱性を示す曲線図である。

I、II及びIIIは本発明の樹脂-窒化ホウ素組成物を示し、破線IV、V及びVIは樹脂単体を示す。

第1図



第2図

